

УДК 541.13; 661.892/088.8

Н. В. ГРУШИНА, М. Н. ЕГОРОВА, Р. Ш. НИГМЕТОВА, И.

С. ЧАНЬШЕВА

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ Pt(IV) НА ТИТАНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Представлены вольт-амперные данные электрохимического восстановления платины (IV) в хлоридно-хлорноокислых электролитах на титановом электроде. Показано, что процесс характеризуется одним пиком тока электровосстановления платины и протекает с кинетическим контролем.

Платинированные титановые электроды применяют в качестве нерастворимых анодов в гальванотехнике и для катодной защиты подводных сооружений. Толщина покрытий в зависимости от назначения изменяется: от 0,1 до 5 мкм. Основными недостатками платиновых покрытий являются их пористость, высокие внутренние напряжения, растрескивание, наводороживание, нестабильность воспроизводства качества покрытий при эксплуатации электролитов [1, 2].

Электроосаждение платины на титановом электроде исследовали на установке, состоящей из потенциостата ПИ-50-1, программатора ПР-8, регистратора ПДА-1, программу контролировали запоминающим осциллографом С-8-12. Границы начальных потенциалов (отн. н.в.э.) $1,04 \div 1,24$ В, конечных - $+0,64 \div -0,06$ В, при изменении скорости развертки - $10 \div 200$ мВ·с⁻¹.

Метод подготовки титанового электрода (торец проволоки во фторопластовом кожухе) с площадью поверхности $7,02 \cdot 10^{-2}$ см² заключался в химической очистке, полировании и окислении поверхности химическим и электрохимическим методами, степень оксидирования изменяли, задавая различный начальный потенциал.

Электровосстановление платины исследовали в электролитах состава, моль·л⁻¹: $2,1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ H₂PtCl₆ + 2,0 HClO₄ – при температуре

деаэрированных растворов 70 °С. По данным спектрофотометрических измерений в УФ-области длин волн и в диапазоне 250–500 нм и обзора [3] в концентрированных растворах хлорной кислоты платина (IV) присутствует преимущественно в виде аквахлоридных комплексов.

Вольтамперограммы (рис. 1, а) показывают, что на титановом электроде (кривая 1) электровосстановление платины характеризуется одним пиком тока восстановления Pt(IV)→Pt(0). При повторении цикла поляризации через 10 мин (кривая 2) вследствие наличия осадка платины на титане наблюдается двухстадийное восстановление, как и на платиновом электроде (кривая 3), Pt(IV) → Pt(II) → Pt(0) [4].

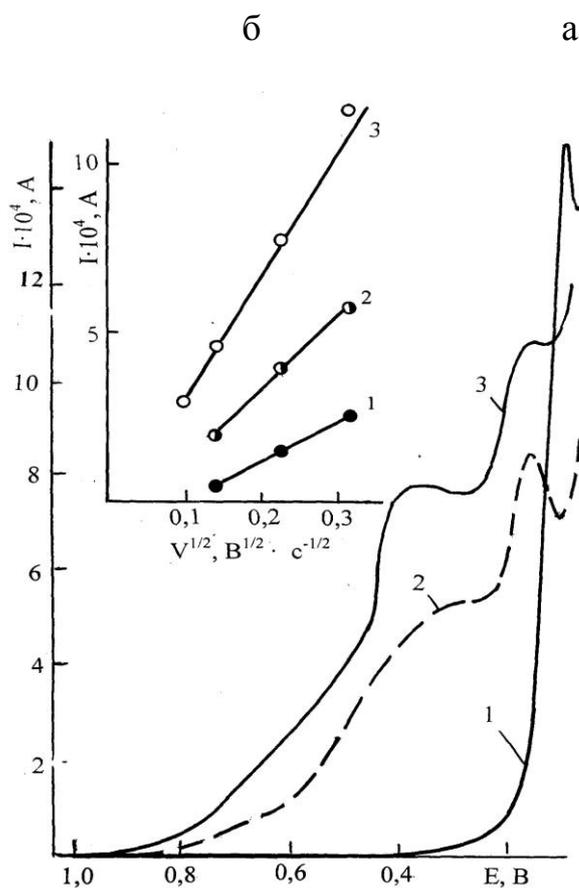


Рис. 1. Электровосстановление платины (IV) на Ti- электроде, на фоне 2,0 моль·л⁻¹ HClO₄, 70⁰С: а – вольтамперограммы; б – зависимости пика тока от корня квадратного из скорости развертки потенциала.

Растворы содержат H₂PtCl₆, моль·л⁻¹: а – 1·10⁻²; скорость развертки потенциала 200 мВ·с⁻¹, на электродах: 1 - Ti – первый цикл поляризации, 2

– Pt_{oc}/Ti – второй цикл поляризации, 3 – Pt; б – 1– $2,1 \cdot 10^{-3}$; 2– $5 \cdot 10^{-3}$; 3 –
 $1 \cdot 10^{-2}$

Зависимости пика тока восстановления платины от корня квадратного из скорости развертки потенциала являются прямолинейными при всех изученных концентрациях платины в растворе (рис. 1, б).

При различной концентрации платинохлористоводородной кислоты в растворе вольтамперограммы электровосстановления платины (IV) подобны (рис. 2, а) и логарифмические зависимости (рис. 2, б) $\lg I_p - \lg C_{Pt(IV)}$ являются прямолинейными. Угловой коэффициент равен 1 при скоростях развертки потенциала 50 и 100 мВ·с⁻¹ и становится выше 1 при низкой скорости развертки 20 мВ·с⁻¹.

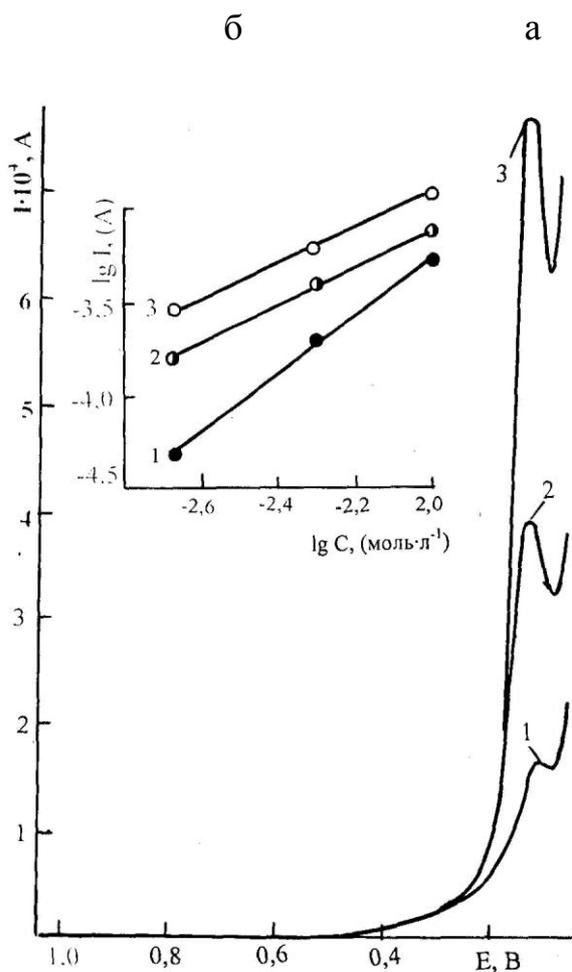


Рис. 2. Электровосстановление платины (IV) на Ti-электроде, на фоне $2,0$ моль·л⁻¹ HClO₄, 70 °С: а – вольтамперограммы; б - зависимость логарифма пика тока от логарифма концентрации. Растворы содержат H₂PtCl₆, моль·л⁻¹: а – 1 - $2,1 \cdot 10^{-3}$; 2 – $5 \cdot 10^{-3}$; 3 - $1 \cdot 10^{-2}$; скорость развертки потенциала, мВ·с⁻¹: а – 200; б – 1 - 20; 2 – 50; 3 – 100

Угловой коэффициент зависимости $\lg I_p - \lg V$ (рис. 3) близок к теоретическому значению 0,5 [5] при концентрациях платины $5 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹. При низкой концентрации платины ($2,1 \cdot 10^{-3}$) он значительно выше, и причина данного отклонения требует дополнительного изучения.

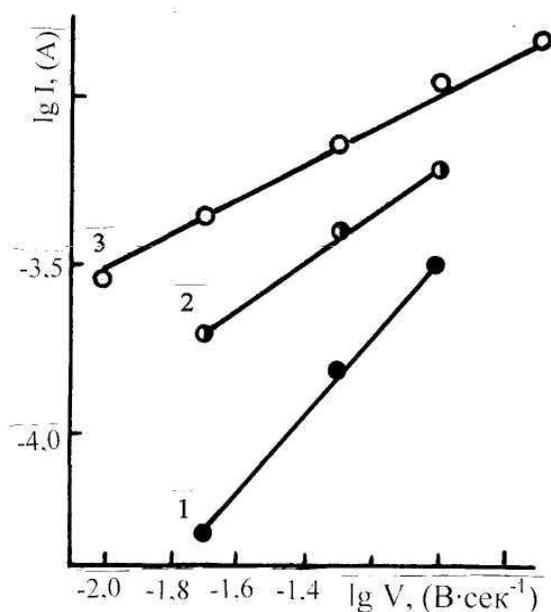


Рис. 3. Зависимость логарифма пика тока от логарифма скорости развертки потенциала при электровосстановлении платины на Ti-электроде. Концентрация, моль·л⁻¹: H₂PtCl₆: 1 – $2,1 \cdot 10^{-3}$; 2 – $5 \cdot 10^{-3}$; 3 – $1 \cdot 10^{-2}$; фон $2,0$ HClO₄

Потенциал пика тока (рис. 4) сдвигается в катодном направлении при росте скорости развертки. Угловой коэффициент линейных зависимостей $E_p - \lg V$ составляет -70 мВ, что указывает на кинетические ограничения скорости электровосстановления платины на титановом электроде.

О потенциале начала электроосаждения судили по изменению формы потенциодинамических кривых при повторном цикле поляризации, обусловленной образованием катодного осадка платины. При изменении конечного потенциала развертки найдено, что платина на титановом электроде восстанавливалась с большим перенапряжением и начинала осаждаться при потенциале $+0,39$ В. Изменение степени окисления титанового электрода путем задания различных начальных потенциалов ($1,04 \div 1,24$ В) не влияло на потенциал начала электроосаждения платины.

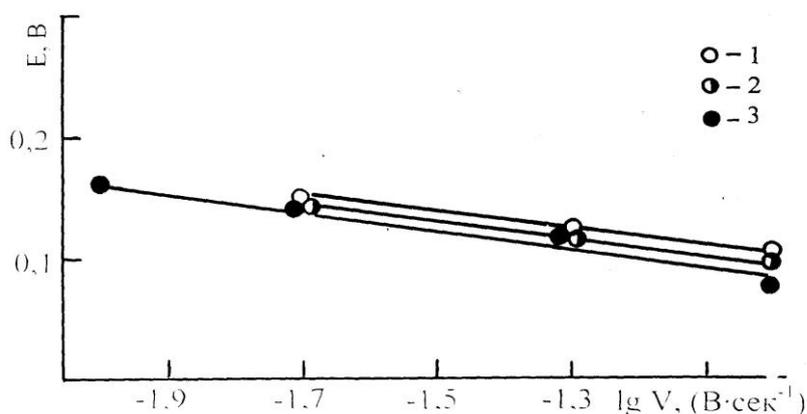


Рис. 4. Зависимость потенциалов пика тока от логарифма скорости развертки потенциала при электровосстановлении платины на Ti-электроде. Концентрация H_2PtCl_6 , моль·л⁻¹: 1 – $1 \cdot 10^{-2}$; 2 – $5 \cdot 10^{-3}$; 3 – $2,1 \cdot 10^{-3}$, фон $2,0$ моль·л⁻¹ $HClO_4$

При повторном цикле поляризации (см. рис. 1, кривая 2) потенциал начала электровосстановления смещался в положительную сторону вследствие наличия осадка платины на титане, и в этом случае наблюдалось двухстадийное восстановление платины, характерное для

платинового электрода [4]. Электровосстановление платины $\text{Pt(IV)}^{\text{медл.}} \rightarrow \text{Pt(II)}$ на платиновом электроде протекает с кинетическим контролем, а стадия восстановления $\text{Pt(II)}^{\text{быстр.}} = \text{Pt(0)}$ лимитируется диффузией. На титановом электроде единственный пик суммарного четырехэлектронного восстановления $\text{Pt(IV)} \rightarrow \text{Pt(0)}$ характеризуется кинетическим контролем.

Зависимость $I_p/v^{1/2} - v$ показывает заметный линейный рост функции пика тока с увеличением скорости развертки при всех концентрациях платины в растворе, что свидетельствует о влиянии адсорбции на кинетику процесса на титановом электроде [6].

В соответствии с наблюдаемыми угловыми коэффициентами зависимостей: $\lg I_p - \lg C_{\text{Pt(IV)}}$, равным 1, $\lg I_p - \lg V$, близкими к 0,5, $E_p - \lg V$, составляющими $\frac{1}{2} RT/\alpha nF = -70$ мВ, можно сделать заключение о том, что процесс электровосстановления платины (IV) на титановом электроде имеет кинетические параметры, описываемые кинетическим уравнением [5] для процесса с лимитирующей стадией переноса одного электрона при $\alpha = 0,5$ и $n = 1$.

Кинетика и механизм процесса зависят от материала электрода, что указывает на наличие замедленной адсорбционной стадии в электродной реакции $\text{Pt(IV)}^{\text{медл.}} \rightarrow \text{Pt(II)}$ на платиновом электроде, а в области потенциалов образования металлической платины $\text{Pt(II)}^{\text{быстр.}} = \text{Pt(0)}$ электродная реакция лимитируется диффузионными ограничениями. На титановом электроде адсорбция ионов платины вероятно отсутствует в области потенциалов электродной реакции $\text{Pt(IV)} + e^{\text{медл.}} \rightarrow \text{Pt(III)}$. Последующее восстановление платины до металла - быстрое. Высокое перенапряжение электровосстановления платины до металла на титановом электроде создает условия для формирования мелкокристаллических блестящих платиновых покрытий.

Литература

1. *Каданер Л.И., Слюсарская Т.В., Чумак Е.В.* Электроосаждение металлов платиновой группы // Итоги науки и техники. Электрохимия. М., 1984. Т.21. С.206-209.
2. *Крузенитерн А.* Гальванотехника драгоценных металлов. М.: Металлургия, 1974. 124 с.
3. *Печенюк С.И.* Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Л., 1991. 248 с.
4. *Егорова М.Н., Грушина Н.В.* Катодные процессы платины (IV) в растворах платинохлористоводородной кислоты на фоне 2 моль·л⁻¹ HClO₄ // Известия НАН РК. Сер. хим., 2004. № 2. С.109-112
5. *Делахей П.* Новые приборы и методы в электрохимии. М., 1957.- 509с.
6. *Гороховская В.И., Гороховский В.М.* Практикум по электрохимическим методам анализа. М.: Высш. школа, 1983. 191 с.

Платинаның (IV) титан электродында электрототықсыздануы.

Хлорид-хлорлығышғыл электролиттерінде титан электродында вольтамперометриялығ ышбурышты потенциал өзгерту кдісімен алынсан платинанығ (IV) электрохимиялығ тотығсыздану мкіметтері берілген. Процесс платинанығ (IV) электрототығсыздануынығ бір пик тосымен сипатталады жкне кинетикалығ бағылаумен өтеді.

*Институт органического катализа
и электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК
г. Алматы*

Поступила 22.02.07г.